

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 210/16		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/67307 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Dezember 1999 (29.12.99)		
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/03810		(74) Anwälte: SIEBZEHN RÜBL, Florian usw.; BASF Aktiengesellschaft, D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(22) Internationales Anmeldedatum: 2. Juni 1999 (02.06.99)		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).			
(30) Prioritätsdaten: 198 27 328.2 19. Juni 1998 (19.06.98) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>			
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): TARGOR GMBH [DE/DE]; D-55116 Mainz (DE).		(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): FISCHER, David [DE/DE]; Am Petzenberg 2, D-67725 Breunigweiler (DE). JONES, Peter, John, Vaughan [GB/GB]; 25 Manor Court, Wolviston, Billingham, Cleveland, Stockton-on-Tees TW22 5LS (GB). LANGHAUSER, Franz [DE/DE]; Haagweg 18, D-67152 Ruppertsberg (DE). BIDELL, Wolfgang [DE/DE]; Dahlienstrasse 19, D-67112 Mutterstadt (DE). HINGMANN, Roland [DE/DE]; Stahlbühlring 54, D-68526 Ladenburg (DE). SCHWEIER, Günther [DE/DE]; Friedrich-Pietzsch-Strasse 14, D-67159 Friedelsheim (DE). MARCZINKE, Bernd, Lothar [DE/DE]; Hinter der Kirche 4, D-67354 Heiligenstein (DE). KERSTING, Meinolf [DE/DE]; In den Achen 26, D-67435 Neustadt (DE). MOLL, Ulrich [DE/DE]; Heinrich-Lorenz-Strasse 8, D-67487 St. Martin (DE).			
(54) Title: PROPYLENE TERPOLYMERS WITH A LOW EXTRACTABLE PORTION					
(54) Bezeichnung: PROPEN-TERPOLYMERE MIT GERINGEM EXTRAHIERBAREM ANTEIL					
(57) Abstract					
The invention relates to propylene terpolymers containing between 80 and 99.5 mol % structural units derived from propylene, between 0.1 and 15 mol % structural units derived from ethene or a C ₄ -C ₆ -1-olefin (I) and between 0.1 and 15 mol % structural units derived from a C ₄ -C ₁₂ -1-olefin (II) which differs from the C ₄ -C ₆ -1-olefin (I). The propylene terpolymers contain a proportion of regioregular '1-2' inserted propylene units corresponding to formula (1) of more than 0.99, have a melting point T _M , determined on the basis of the differential scanning calorimetry peak maximum, of less than 135 °C and a molar mass (M _w) weight average of more than 80,000 g/mol. The xylol-soluble portion (X _L) of the propylene terpolymers in weight % corresponds to the inequation (2): X _L ≤ 1411,21 exp (-0,0591 T _M [°C]) - 0,05.					
(57) Zusammenfassung					
Propen-Terpolymere mit 80 bis 99,5 mol-% Struktureinheiten, die sich vom Propen ableiten, 0,1 bis 15 mol-% Struktureinheiten, die sich von Ethen oder einem C ₄ -C ₆ -1-Olefin (I) ableiten und 0,1 bis 15 mol-% Struktureinheiten, die sich von einem weiteren, vom C ₄ -C ₆ -1-Olefin (I) verschiedenen, C ₄ -C ₁₂ -1-Olefin (II) ableiten, wobei die Propen-Terpolymere einen Anteil regioregulärer '1-2'-insertierter Propeneinheiten entsprechend der Formel (1), von mehr als 0,99 aufweisen, einen Schmelzpunkt (T _M), ermittelt nach dem DSC-Peakmaximum, von weniger als 135 °C und ein Gewichtsmittel der Molmasse (M _w) von mehr als 80.000 g/mol besitzen und wobei der xylolösliche Anteil (X _L) des Propen-Terpolymers in Gew.-% der folgenden Ungleichung (2): X _L ≤ 1411,21 exp (-0,0591 T _M [°C]) - 0,05 gehorcht.					

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Propen-Terpolymere mit geringem extrahierbarem Anteil

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Propen-Terpolymere mit 80 bis 99,5 mol-% Struktureinheiten, die sich vom Propen ableiten, 0,1 bis 15 mol-% Struktureinheiten, die sich von Ethen oder einem C₄-C₆-1-Olefin (I) ableiten und 0,1 bis 15 mol-% Struktur-10 einheiten, die sich von einem weiteren, vom C₄-C₆-1-Olefin (I) verschiedenen, C₄-C₁₂-1-Olefin (II) ableiten, wobei die Propen-Terpolymere einen Anteil regioregulärer '1-2'-insertierter Propeneinheiten entsprechend der Formel (1)

15

$$\frac{['1\text{-}2']}{['1\text{-}2'] + ['2\text{-}1'] + ['1\text{-}3']} \quad (1)$$

von mehr als 0,99 aufweisen, einen Schmelzpunkt (T_M), ermittelt 20 nach dem DSC-Peakmaximum, von weniger als 135°C und ein Gewichtsmittel der Molmasse (M_w) von mehr als 80.000 g/mol besitzen und wobei der xylolösliche Anteil (X_L) des Propen-Terpolymers in Gew.-% der folgenden Ungleichung (2)

$$25 \quad X_L \leq 1411,21 \exp (-0,0591 T_M [\text{°C}]) - 0,05 \quad (2)$$

gehorchte.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Propen-Terpolymeren, deren Verwendung zur Her-30 stellung von Folien, Fasern und Formkörpern, die hierbei erhältlichen Folien, Fasern und Formkörper, ferner daraus erhältliche Siegelschichtmaterialien.

Mit Hilfe von Metallocen-Katalysatoren hergestellte binäre 35 Copolymeren des Propens mit Ethen oder einem höheren 1-Olefin als Comonomer eignen sich u.a. gut als Materialien für Siegel-schichten (EP-A 668 157, DE-A 19 533 337). Gegenüber mit konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellten Siegel-schichtmaterialien zeichnen sich die mit Metallocen-Katalysatoren 40 hergestellten binären Copolymeren des Propens durch einen sehr regelmäßigen, vom Polymerisationsgrad unabhängigen Comonomerein-bau aus, was zur Folge hat, daß sie vergleichsweise geringe extrahierbare Anteile aufweisen. Gleichzeitig sind derartige binäre Copolymeren des Propens auch bei niedrigen Schmelzpunkten 45 weniger klebrig als Siegelschichtmaterialien, die mit konventionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren erhalten werden, weshalb auch unter technischen Bedingungen die Herstellung von binären

Copolymeren des Propens mit einem niedrigeren Schmelzpunkt möglich ist. Dies ist deshalb vorteilhaft, da ein niedrigerer Schmelzpunkt üblicherweise niedrigere Siegeltemperaturen erlaubt, wodurch beim Siegelprozeß die Zykluszeiten verringert werden können. Allerdings ist auch bei den mit Metallocen-Katalysatoren hergestellten, binären Copolymeren des Propens eine Zunahme der extrahierbaren Anteile mit abnehmendem Schmelzpunkt festzustellen. Dies hat zur Folge, daß binäre Copolymeren des Propens mit relativ geringem Schmelzpunkt für bestimmte Anwendungsbereiche, beispielsweise als Siegelschichtmaterialien im Lebensmittelbereich, aufgrund der zu hohen Zahl extrahierbarer Anteile nur eingeschränkt verwendbar sind.

Aus der EP-A 685 498 sind Propen-Terpolymere bekannt, die mit Hilfe von Metallocen-Katalysatoren hergestellt werden, wobei hierfür einfache Metallocene ohne Substituenten in α -Stellung zur Brücke des Metallocen-Komplexes eingesetzt werden. Derartige Propen-Terpolymere zeichnen sich u.a. durch einen Anteil regioir-regulärer Propeneinheiten von mehr als 1 % aus [T. Tsutsui et al., J. Mol. Catalysis 56, 237 (1989)]. Außerdem ist die Menge an extrahierbaren Anteilen, beispielsweise in siedendem Pentan, in diesen Propen-Terpolymeren für einige Anwendungszwecke noch etwas zu hoch.

Weiterhin werden in der DE-A 4 317 654 Terpolymere des Propens mit einpolymerisiertem Ethen und But-1-en beschrieben, wobei während der Polymerisation ein geträgerter Metallocen-Katalysator verwendet wird, bestehend aus einem Metallocen-Komplex mit α -Substituenten, welches mit Hilfe eines Gemisches aus zwei verschiedenen Alumoxanen aktiviert wird. Derartige Terpolymere des Propens weisen ebenfalls Mengen von extrahierbaren Anteilen auf, die für einige Anwendungsbereiche noch verbesslungsfähig sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, den genannten Nachteilen abzuhelfen und Terpolymere des Propens zur Verfügung zu stellen, deren extrahierbarer Anteil nochmals verringert ist, die einen niedrigen Schmelzpunkt und eine für die Herstellung von Folien hinreichend hohe Molmasse aufweisen und die ohne große Änderungen in bestehenden, technischen Verfahren zur Herstellung von Siegelschichtmaterialien eingesetzt werden können.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Propen-Terpolymere gefunden.

Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Propen-Terpolymere sowie deren Verwendung zur Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern gefunden. Die vorliegende Erfindung erstreckt sich ferner auch auf Folien, Fasern und Formkörper und auf Siegelschichtmaterialien aus den erfindungsgemäßen Propen-Terpolymeren.

Die erfindungsgemäßen Propen-Terpolymere weisen 80 bis 99,5 mol-% Struktureinheiten auf, die sich vom Propen ableiten, bevorzugt 85 10 bis 99 mol-%, insbesondere 87 bis 98 mol-%, ferner 0,1 bis 15 mol-% Struktureinheiten, die sich von Ethen oder einem C₄-C₆-1-Olefin (I) ableiten, bevorzugt 0,5 bis 13 mol-%, insbesondere 0,5 bis 10 mol-%, sowie 0,1 bis 15 mol-% Struktureinheiten, die sich von einem weiteren, von C₄-C₆-1-Olefin (I) 15 verschiedenen, C₄-C₁₂-1-Olefin (II) ableiten, bevorzugt 0,3 bis 12 mol-%, insbesondere 0,3 bis 10 mol-%. Die Summe der mol-% ergibt dabei stets 100.

Geeignete C₄-C₆-1-Olefine (I) sind u.a. But-1-en, Pent-1-en, 4-Methyl-pent-1-en oder Hex-1-en, wobei vorzugsweise But-1-en, Pent-1-en oder Hex-1-en verwendet werden.

Unter der Bezeichnung C₄-C₁₂-1-Olefine (II) sollen vor allem But-1-en, Pent-1-en, 4-Methyl-pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en oder 25 Oct-1-en verstanden werden, wobei But-1-en, Pent-1-en und Hex-1-en besonders bevorzugt eingesetzt werden.

Besonders bevorzugte Propen-Terpolymere enthalten 0,1 bis 15 mol-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 mol-% Struktureinheiten, die sich 30 von Ethen, Pent-1-en oder Hex-1-en ableiten, sowie 0,1 bis 15 mol-%, vorzugsweise 0,1 bis 8 mol-% Struktureinheiten, die sich von But-1-en ableiten.

Der Schmelzpunkt (T_M) der erfindungsgemäßen Propen-Terpolymere, 35 ermittelt nach dem DSC-Peakmaximum, beträgt weniger als 135°C, insbesondere weniger als 130°C.

Die erfindungsgemäßen Propen-Terpolymere weisen ferner ein Gewichtsmittel der Molmasse (M_W) von mehr als 80.000 g/mol, 40 insbesondere von mehr als 150 000 g/mol auf. Das Gewichtsmittel der Molmasse (M_W) wird hierbei ermittelt durch Gelpermeations-chromatographie (GPC).

Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Propen-Terpolymere u.a. auch 45 dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Anteil regioregulärer '1-2'-insertierter Propeneinheiten entsprechend der Formel (1)

4

$$\frac{['1\text{-}2']}{['1\text{-}2'] + ['2\text{-}1'] + ['1\text{-}3']} \quad (1)$$

5 von mehr als 0,99 aufweisen. Die regioreguläre '1-2'-Insertion von Propen, sowie die regioirreguläre '2-1'-Insertion und die ebenfalls regioirreguläre '1-3'-Insertion, sind u.a. aus P. Pino et al., Angew. Chemie 92, 869 (1980) oder aus A. Zambelli et al., Macromolecules 21, 617 (1988) bekannt.

10

Die Bestimmung der jeweiligen Anteile der regioregulären '1-2'-Insertion und der regioirregulären '2-1'-Insertion sowie der regioirregulären '1-3'-Insertion erfolgt u.a. durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie, wie in A. Zambelli et al., Macromolecules 21, 617 15 (1988) beschrieben.

Die Menge der xylolöslichen Anteil (X_L) des erfindungsgemäßen Propen-Terpolymeren in Gew.-% gehorcht der nachfolgenden Ungleichung (2)

20

$$X_L \leq 1411,21 \exp (-0,0591 T_M [\text{°C}]) - 0,05 \quad (2)$$

wobei T_M für den Schmelzpunkt der Propen-Terpolymeren in °C steht.

25 Bevorzugte erfindungsgemäße Propen-Terpolymere weisen ferner eine Polydispersität (M_W/M_N) von weniger als 2,25, speziell von weniger als 2,1 und insbesondere von weniger als 2,0 auf. Die Bestimmung der Polydispersität (M_W/M_N) erfolgt vorzugsweise mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von 1,2,4-Tri- 30 chlorbenzol als Lösungsmittel.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Propen-Terpolymere erfolgt vorzugsweise nach einem ebenfalls erfindungsgemäßen Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Comonomere in 35 Anwesenheit eines Metallocen-Katalysatorsystems polymerisiert, welches

- A) einen anorganischen oder einen organischen Träger,
- 40 B) mindestens einen Metallocen-Komplex und
- C) wenigstens eine metalloceniumionenbildende Verbindung aufweist, wobei aber keine zwei verschiedenen Alumoxane als Komponente C, verwendet werden.

45

Das im ebenfalls erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Metallocen-Katalysatorsystem kann ferner neben den Komponenten A), B) oder C) noch mindestens eine organische Metallverbindung eines Alkali- oder Erdalkalimetalls oder eines Metalls der III. Hauptgruppe des Periodensystems enthalten.

Die Polymerisation zur Herstellung der erfindungsgemäßen Propen-Terpolymere mit Hilfe derartiger Metallocen-Katalysatorsysteme wird bei Temperaturen im Bereich von -50 bis 300°C, vorzugsweise 10 im Bereich von 0 bis 150°C, und bei Drücken im Bereich von 0,5 bis 3.000 bar, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 100 bar, durchgeführt. Bei diesem ebenfalls erfindungsgemäßen Verfahren sollen die Verweilzeiten der jeweiligen Reaktionsgemische auf 0,5 bis 5 Stunden, insbesondere auf 0,7 bis 3,5 Stunden, eingestellt 15 werden. Es können bei der Polymerisation u.a. auch Antistatika sowie Molmassenregler, beispielsweise Wasserstoff, mitverwendet werden.

Die Polymerisation kann in Lösung, in Suspension, in flüssigen 20 Monomeren oder in der Gasphase durchgeführt werden. Bevorzugt erfolgt die Polymerisation in flüssigen Monomeren (Bulkverfahren) oder in der Gasphase, wobei die gerührte Gasphase bevorzugt ist.

Das ebenfalls erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden. Geeignete Reaktoren sind u.a. kontinuierlich betriebene Rührkessel oder sogenannte loop-Reaktoren (Schleifenreaktoren), wobei man gegebenenfalls auch eine Reihe von mehreren hintereinander geschalteten Rührkesseln oder loop-Reaktoren verwenden kann (Reaktorkaskade).

30 Die verwendeten Metallocen-Katalysatorsysteme enthalten als Komponente A) einen anorganischen oder einen organischen Träger. Als anorganischer Träger kann dabei auch ein solches anorganisches Oxid verwendet werden, welches einen pH-Wert, ermittelt 35 nach S.R. Morrison, "The Chemical Physics of Surfaces", Plenum Press, New York [1977], Seite 130ff, von 1 bis 6 und Hohlräume und Kanäle aufweist, deren makroskopischer Volumenanteil am Gesamtpartikel im Bereich von 5 bis 30 % liegt. Bevorzugt können dabei insbesondere solche anorganischen Oxide eingesetzt 40 werden, deren pH-Wert, d.h. deren negativer dekadischer Logarithmus der Protonenkonzentration, im Bereich von 2 bis 5,5 zu finden ist.

Es werden als anorganische Träger insbesondere auch solche 45 anorganischen Oxide verwendet, die einem mittleren Teilchendurchmesser von 5 bis 200 µm, insbesondere von 20 bis 90 µm, und einen mittleren Teilchendurchmesser der Primärpartikel von

6

0,1 bis 20 μm , insbesondere von 0,1 bis 5 μm , aufweisen. Bei den sogenannten Primärpartikeln handelt es sich dabei um poröse, granuläre Partikel. Die Primärpartikel weisen Poren mit einem Durchmesser von insbesondere 0,1 bis 1000 Å auf. Weiterhin sind 5 die zu verwendenden anorganischen Oxide u.a. auch noch dadurch charakterisiert, daß sie über Hohlräume und Kanäle mit einem mittleren Durchmesser von 0,1 bis 20 μm , insbesondere von 1 bis 15 μm , verfügen. Die anorganischen Oxide weisen ferner insbesondere noch ein Porenvolumen von 0,1 bis 10 cm^3/g , bevorzugt 10 von 1,0 bis 5,0 cm^3/g , und eine spezifische Oberfläche von 10 bis 1000 m^2/g , bevorzugt von 100 bis 500 m^2/g , auf. Derartige feinteilige anorganische Oxide sind u.a. durch Sprühtröcknung von gemahlenen Hydrogelen erhältlich und können auch im Handel 15 bezogen werden.

15

Bevorzugte anorganische Träger sind insbesondere Oxide des Siliciums, des Aluminiums, des Titans oder eines der Metalle der I. bzw. der II. Hauptgruppe des Periodensystems. Als ganz bevorzugtes anorganisches Oxid wird neben Aluminiumoxid oder Magnesiumoxid oder einem Schichtsilikat auch Kieselgel (SiO_2) verwendet.

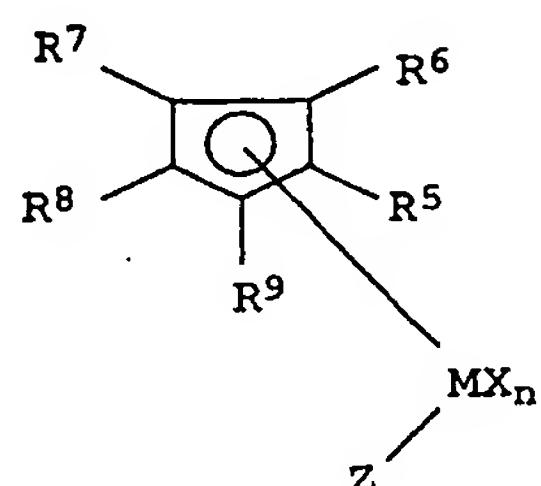
Als Komponente A, können auch sogenannte Cogele, d.h. Gemische von mindestens zwei verschiedenen anorganischen Oxiden, eingesetzt 20 werden.

Weiterhin kann die Katalysatorkomponente A, auch ein organischer Träger sein, beispielsweise ein thermoplastisches Polymer. Bevorzugte organische Träger sind dabei Polymere von Alk-1-enen, 30 insbesondere Propenhomopolymere oder Propencopolymere, ferner Ethenhomopolymere oder Ethencopolymere. Es können auch Polymere des Styrols verwendet werden.

Es werden vorzugsweise pro Gramm Träger, d.h. der Komponente A, 35 0,1 bis 10000 μmol , insbesondere 5 bis 200 μmol des Metallocenkomplexes, d.h. der Komponente B, eingesetzt.

Als Komponente B, enthält das verwendete Metallocen-Katalysator- system mindestens einen oder mehrere Metallocenkomplexe. Als 40 Metallocenkomplexe eignen sich besonders solche der allgemeinen Formel (I)

45



(I)

5 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

10 M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthanoiden,

15 X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR¹⁰ oder -NR¹⁰R¹¹,

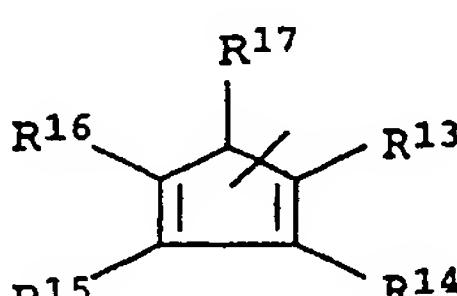
20 n eine ganze Zahl zwischen 1 und 3, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht,

wobei

25 R¹⁰ und R¹¹ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten,

30 R⁵ bis R⁹ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, 5- bis 7gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkyl als Substituent tragen kann, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, welche wiederum mit einem C₁-C₈-Alkyl, einem C₇-C₂₀-Arylalkyl oder einem C₆-C₁₀-Arylrest substituiert sein können oder Si(R¹²)₃ mit

35 R¹² C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl oder C₆- bis C₁₅-Aryl,

40 Z für X oder  steht,

45 wobei die Reste

8

R¹³ bis R¹⁷

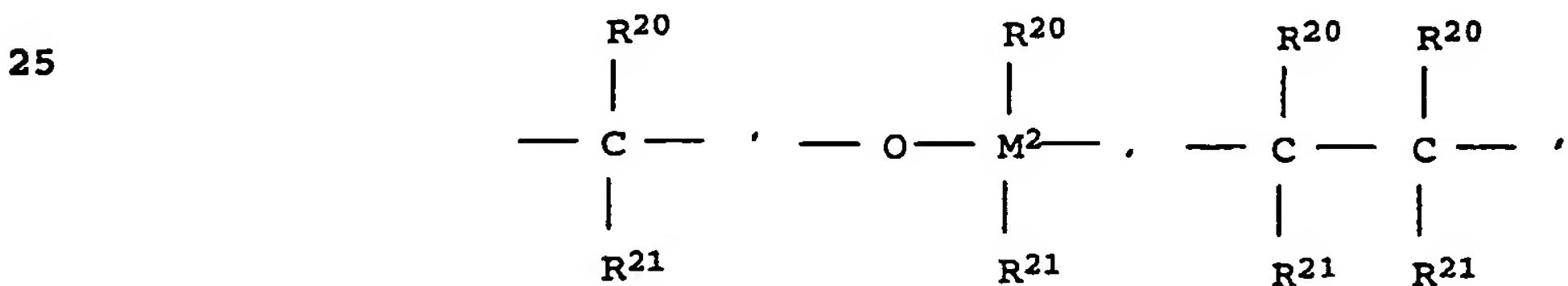
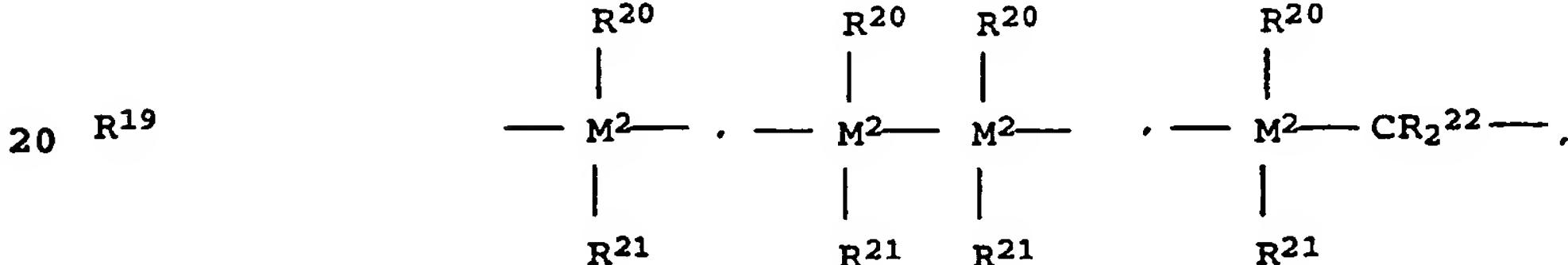
Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, 5- bis 7gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkyl als Substituent tragen kann, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Arylalkyl bedeuten und wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, welche wiederum mit einem C₁-C₈-Alkyl, einem C₆-C₁₀-Aryl oder einem C₇-C₂₀-Arylalkylrest substituiert sein können, oder Si(R¹⁸)₃ mit

10

R¹⁸

C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl,

15 oder wobei die Reste R⁸ und Z gemeinsam eine Gruppierung -R¹⁹-A- bilden, in der



30

= BR²⁰, = AlR²⁰, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO₂, = NR²⁰,
 = CO, = PR²⁰ oder = P(O)R²⁰ ist,

wobei

35

R²⁰, R²¹ und R²² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und

45

9

M²

Silicium, Germanium oder Zinn ist,

A

— O —, — S —, > NR²³ oder > PR²³ bedeuten,

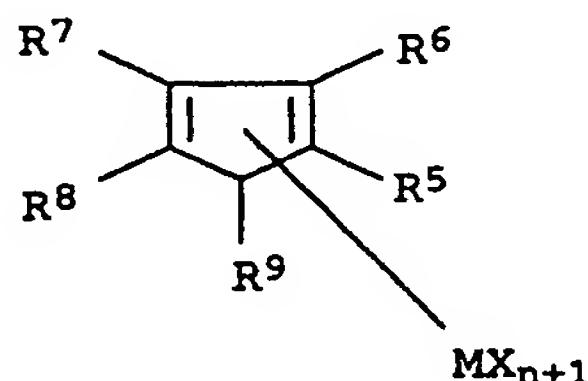
5

mit

R²³C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl,
C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R²⁴)₃,10 R²⁴Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl,
das seinerseits mit C₁- bis C₄-Alkylgruppen sub-
stituiert sein kann oder C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl15 oder wobei die Reste R⁸ und R¹⁶ gemeinsam eine Gruppierung -R¹⁹-
bilden.

Von den Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel I sind

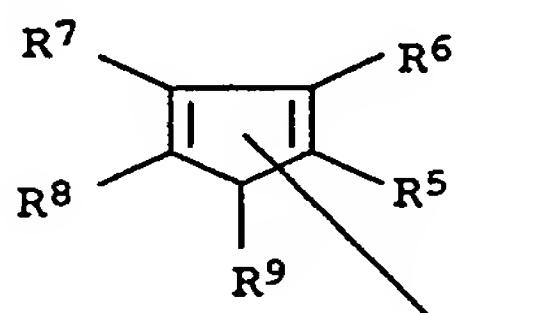
20



Ia,

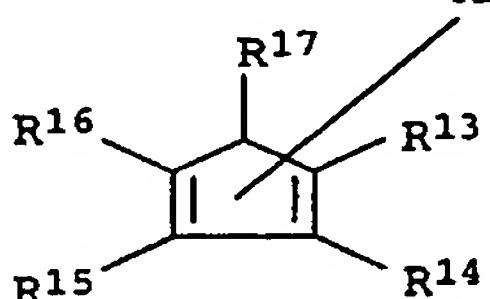
25

30



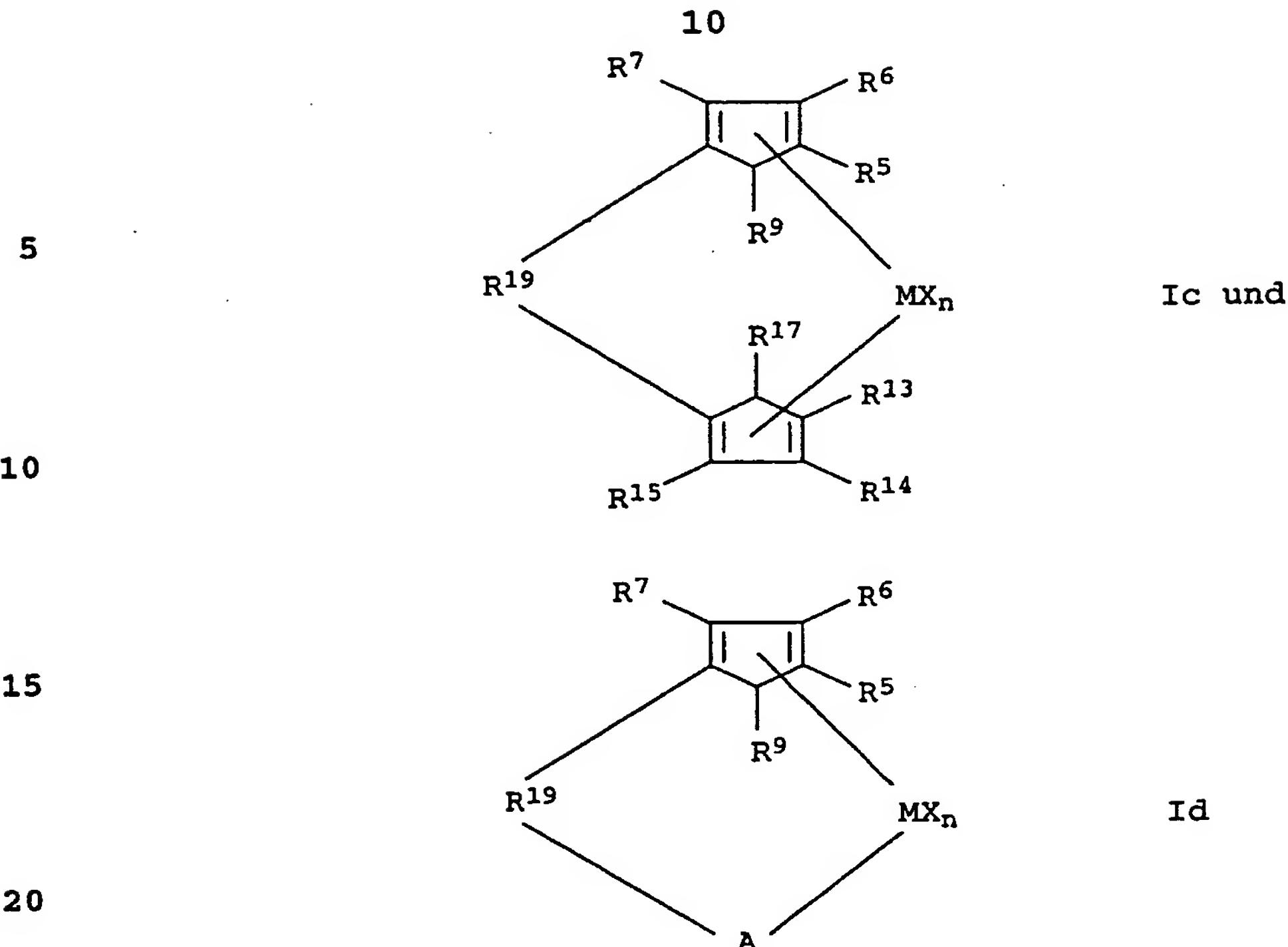
Ib,

35



40

45



bevorzugt.

25 Die Reste X können gleich oder verschieden sein, bevorzugt sind sie gleich.

Von den Verbindungen der Formel Ia sind insbesondere diejenigen bevorzugt, in denen

30 M Titan, Zirkonium oder Hafnium,

X Chlor, C₁-bis C₄-Alkyl oder Phenyl,

35 n die Zahl 2 und

R⁵ bis R⁹ Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl bedeuten.

Von den Verbindungen der Formel Ib sind als bevorzugt diejenigen 40 zu nennen, bei denen

M für Titan, Zirkonium oder Hafnium steht,

X Chlor, C₁-bis C₄-Alkyl oder Phenyl,

45 n die Zahl 2,

11

R⁵ bis R⁹ Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl oder Si(R¹²)₃,

R¹³ bis R¹⁷ Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl oder Si(R¹⁸)₃ bedeuten.

5

Insbesondere sind die Verbindungen der Formel Ib geeignet, in denen die Cyclopentadienylreste gleich sind.

Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind u.a.:

10 Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
 Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Bis(methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Bis(ethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Bis(n-butylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid und
 15 Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

Von den Verbindungen der Formel Ic sind diejenigen besonders geeignet, in denen

20

R⁵ und R¹³ gleich sind und für Wasserstoff oder C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen stehen,

25

R⁹ und R¹⁷ gleich sind und für Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe stehen,

R⁶, R⁷, R¹⁴ und R¹⁵ die Bedeutung

R⁷ und R¹⁵ C₁- bis C₄-Alkyl

30

R⁶ und R¹⁴ Wasserstoff

haben oder zwei benachbarte Reste R⁶ und R⁷ sowie R¹⁴ und R¹⁵ gemeinsam für 4 bis 18 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen,

35

R¹⁹ für — M² — oder — C — C — steht,

40

M für Titan, Zirkonium oder Hafnium und

X für Chlor, C₁- bis C₄-Alkyl oder Phenyl stehen.

45

12

Beispiele für besonders geeignete Komplexverbindungen sind u.a.
 Dimethylsilandiylibis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylibis(indenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylibis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 5 Ethylenbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Ethylenbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Ethylenbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Tetramethylethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylibis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-
 10 zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylibis(-3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)-
 zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylibis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylibis(-2-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 15 Dimethylsilandiylibis(-2-tert.butylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Diethylsilandiylibis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdibromid,
 Dimethylsilandiylibis(-3-methyl-5-methylcyclopentadienyl)-
 zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylibis(-3-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)-
 20 zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylibis(-2-ethylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylibis(-2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylibis(2-ethylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Methylphenylsilandiylibis(2-ethylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 25 Methylphenylsilandiylibis(2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Diphenylsilandiylibis(2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Diphenylsilandiylibis(2-ethylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid, und
 Diphenylsilandiylibis(-2-methylindenyl)-hafniumdichlorid
 sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

30

Weitere Beispiele für geeignete Komplexverbindungen sind u.a.
 Dimethylsilandiylibis(-2-methyl-4-phenylindenyl)-zirkonium-
 dichlorid,
 Dimethylsilandiylibis(-2-methyl-4-naphthylindenyl)-zirkonium-
 35 dichlorid,
 Dimethylsilandiylibis(-2-methyl-4-isopropylindenyl)-zirkonium-
 dichlorid und
 Dimethylsilandiylibis(-2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)-zirkonium-
 dichlorid sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

40

Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel Id sind als besonders
 geeignet diejenigen zu nennen, in denen

M für Titan oder Zirkonium,

45

X für Chlor, C₁-bis C₄-Alkyl oder Phenyl stehen

13

R^{19} 5	R^{20} für — M^2 — oder — C — C — steht	R^{20} R^{21} R^{21} R^{21}
A	O — , — S — ,	NR^{23}

10 und

R⁵ bis R⁷ und R⁹ für Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Si(R¹²)₃ stehen, oder wobei zwei benachbarte Reste für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen.

Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal bevorzugt ist.

Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u.a. 25 im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370 beschrieben.

Es können auch Mischungen verschiedener Metallocenkomplexe eingesetzt werden.

30 Als Komponente C₁ enthält das im ebenfalls erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende Metallocen-Katalysatorsystem wenigstens ein metalloceniumionenbildende Verbindung, wobei aber keine zwei verschiedenen Alumoxane als Komponente C₁ verwendet werden.

35 Geeignete metalloceniumionenbildende Verbindungen sind starke, neutrale Lewissäuren, ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen und ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kation.

40 Als starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allge-

2020-2021

11

4.5. Kennung in den

14

M³ ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,

X¹, X² und X³

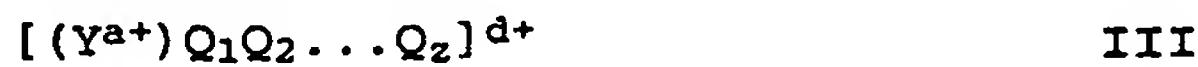
für Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryle, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

10

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel II, in der X¹, X² und X³ gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran.

15

Als ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen sind Verbindungen der allgemeinen Formel III



geeignet, in denen

20

Y ein Element der I. bis VI. Hauptgruppe oder der I. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems bedeutet,

25 Q₁ bis Q_z

für einfach negativ geladene Reste wie C₁- bis C₂₈-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C₁- bis C₂₈-Alkoxy, C₆- bis C₁₅-Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen

30

a

für ganze Zahlen von 1 bis 6 und

35

z

für ganze Zahlen von 0 bis 5 steht,

d

der Differenz a-z entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

40

Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nicht koordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindun-

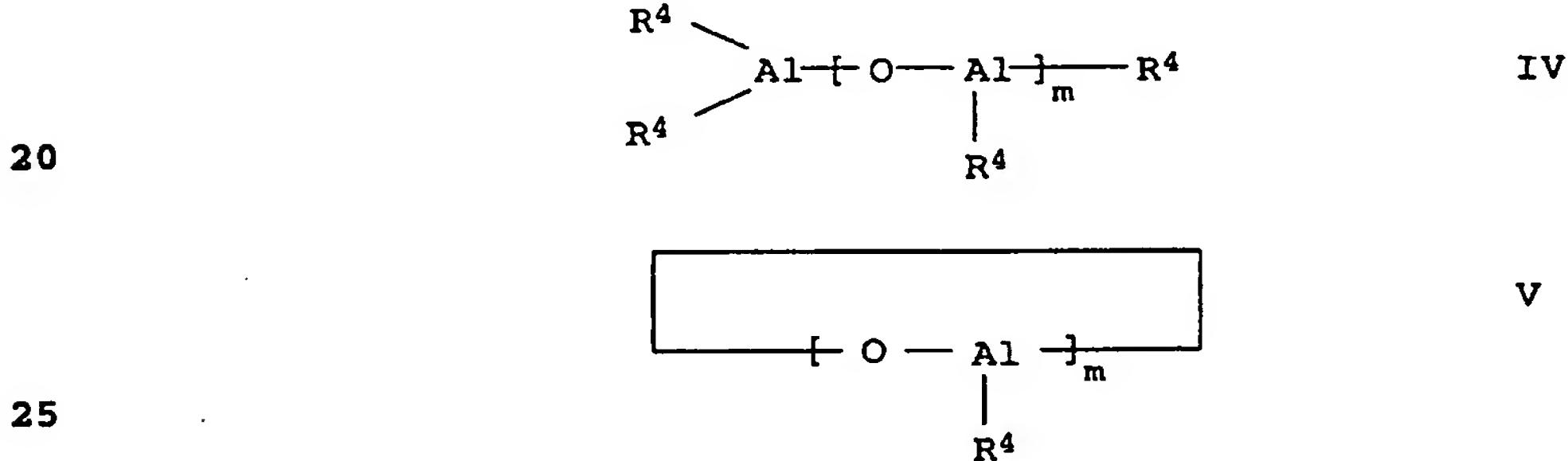
15

gen, wie sie auch in der WO-A 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen und 5 vorzugsweise ebenfalls nicht koordinierende Gegenionen sind in der WO-A 91/09882 genannt, bevorzugtes Kation ist das N,N-Dimethylanilinium.

Die Menge der verwendeten metalloceniumionenbildenden Verbindung C) beträgt bevorzugt 0,1 bis 10 Äquivalente, bezogen auf den 10 Metallocenkomplex I.

Besonders geeignet als metalloceniumionenbildende Verbindung C, sind offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formel IV oder V 15



wobei R⁴ eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 30 steht.

Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser und ist u.a. in der EP-A 284 708 und der 35 US-A 4,794,096 beschrieben.

In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert 40 anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen vorliegen.

Im Metallocen-Katalysatorsystem, welches nach dem ebenfalls 45 erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, sind als metalloceniumionenbildende Verbindung C, keine zwei verschiedenen Alumoxane der allgemeinen Formeln IV oder V vorhanden. Als ver-

16

schiedene Alumoxane werden dabei solche Alumoxane der allgemeinen Formeln IV oder V angesehen, welche unterschiedliche Reste R_4 aufweisen.

5 Vorzugsweise werden sowohl die Metallocenkomplexe (Komponente B) als auch die metalloceniumionenbildende Verbindung (Komponente C) in Lösung eingesetzt, wobei aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 20 C-Atomen, insbesondere Xylole und Toluol, besonders bevorzugt sind.

10

Weiterhin können als Komponente C, Aryloxyalumoxane, wie in der US-A 5,391,793 beschrieben, Aminoaluminoxane, wie in der US-A 5,371,260 beschrieben, Aminoaluminoxanhydrochloride, wie in der EP-A 633 264 beschrieben, Siloxyaluminoxane, wie in der 15 EP-A 621 279 beschrieben, eingesetzt werden.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Metallocenkomplexe und die oligomeren Alumoxanverbindung in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus der oligomeren 20 Alumoxanverbindung und dem Übergangsmetall aus den Metallocenkomplexen im Bereich von 10:1 bis 10⁶:1, insbesondere im Bereich von 10:1 bis 10⁴:1, liegt.

Das zur Herstellung der erfindungsgemäßen Propen-Terpolymere 25 eingesetzte Metallocen-Katalysatorsystem kann als Komponente D, gegebenenfalls noch eine Metallverbindung der allgemeinen Formel VI

30



VI

in der

35

M^1 ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der III. Hauptgruppe des Periodensystems, d.h. Bor, Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium bedeutet,

40

R^1 Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atom im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

45

17

18 R^2 und R^3 Wasserstoff, Halogen, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

19 5

20 r eine ganze Zahl von 1 bis 3

21 und

22 10 s und t ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe r+s+t der Wertigkeit von M¹ entspricht, enthalten.

23 15 Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel VI sind diejenigen bevorzugt, in denen

24 M¹ Lithium, Magnesium oder Aluminium bedeutet und

25 20 R^1 bis R^3 für C₁- bis C₁₀-Alkyl stehen.

26 Besonders bevorzugte Metallverbindungen der Formel VI sind n-Butyl-Lithium, n-Butyl-n-octyl-Magnesium, n-Butyl-n-heptyl-Magnesium, Tri-n-hexyl-aluminium, Tri-iso-butyl-aluminium,

27 25 Triethylaluminium und Trimethylaluminium.

28 Wenn die Komponente D₁ eingesetzt wird, ist sie bevorzugt in einer Menge von 800:1 bis 1:1, insbesondere 500:1 bis 50:1 (molares Verhältnis von M¹ aus Formel VI zu Übergangsmetall M aus 30 Formel I) im Katalysatorsystem enthalten.

31 Die Komponenten A₁, B₁, C₁ und gegebenenfalls D₁ werden zusammen als Metallocen-Katalysatorsystem verwendet.

32 35 Die erfindungsgemäßen Propen-Terpolymere zeichnen sich u.a. durch sehr niedrige extrahierbare Anteile bei zugleich niedrigem Schmelzpunkt und weiterhin durch eine für die Herstellung von Folien hinreichend hohe Molmasse aus. Sie eignen sich u.a. gut zur Herstellung von Siegelschichtmaterialien. Allgemein sind sie 40 zur Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern gut geeignet.

33 Das ebenfalls erfindungsgemäße Verfahren, in welchem die beschriebenen Metallocen-Katalysatorsysteme verwendet werden, ist u.a. durch einen relativ geringen verfahrenstechnischen Aufwand 45 und durch eine hohe Produktivität gekennzeichnet.

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung eines Metallocen-Trägerkatalysators

5

a) Herstellung des Trägermaterials

1000 g Kieselgel (SG 332, Teilchendurchmesser 50 µm, Fa. Grace; 8 Stunden bei 180°C im Vakuum (1 mbar) ausgeheizt) wurden in 5 l Toluol unter Stickstoff (N₂) -Atmosphäre suspendiert. Bei einer Temperatur von 18°C wurden 7,75 l (6,83 kg) 1,53 molare Methylaluminoxan(MAO) lösung (in Toluol, Fa. Witco) über 120 Minuten zugegeben. Danach wurde 7 Stunden lang bei Raumtemperatur nachgerührt, filtriert und der Filterkuchen zweimal mit je 2,5 l Toluol gewaschen. Anschließend wurde im Vakuum getrocknet.

b) Beladung mit dem Metallocenkomplex

1 kg des unter a) hergestellten MAO beladenen Kieselgels wurde in einem evakuierten Gefäß vorgelegt. Anschließend wurde unter Rühren eine Lösung von 5,8 g (10 mmol) rac.-Dimethylsilylenbis(2-methylbenzindenyl)zirkondichlorid in 1,32 l 1,53 molarer MAO-Lösung (Toluol) zugegeben. Nach dem Druckausgleich mit N₂ wurde 30 Minuten bei Raumtemperatur durchmischt. Dann wurde, zunächst bei 20°C, die Hauptmenge Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert (bis kein Lösungsmittel mehr überging). Anschließend wurde die Temperatur in 5°C Schritten auf 55°C erhöht und der Katalysator solange getrocknet, bis er als oranges, gut rieselfähiges Pulver zurückblieb.

Vergleichsbeispiel A

Herstellung von Propen/But-1-en-Copolymeren

35

In einem trockenen, N₂ gespülten 10 l Autoklaven wurden 20 mmol Triisobutylaluminium (TiBA; 10 ml einer 2-molaren Lösung in Heptan) vorgelegt. Nach Zugabe von 4500 g flüssigen Propens und ca. 25 g flüssigen 1-Butens wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 697 mg des in Beispiel 1 hergestellten Metallocen-Trägerkatalysators über eine Schleuse mit N₂ eingeschossen. Anschließend wurde der Autoklav auf 60°C aufgeheizt und 90 Minuten bei dieser Temperatur polymerisiert. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Polymerisation durch Ablassen des restlichen Propen/1-Buten-Gemisches abgebrochen und das Produkt über ein Bodenventil abgelas-

19

sen. Es wurden 635 g Polymergrünes erhalten (Produktivität: 911 g Copolymer/g Katalysator).

Über die Eigenschaften des erhaltenen Copolymeren gibt die 5 nachfolgende Tabelle Auskunft.

Vergleichsbeispiel B
Herstellung von Propen/But-1-en-Copolymeren

10 Das Vergleichsbeispiel A wurde wiederholt, mit dem Unterschied, daß jetzt 659 mg Trägerkatalysator und 50 g 1-Buten eingesetzt wurden. Es wurden 515 g Polymergrünes erhalten (Produktivität: 781 g Copolymer/g Katalysator).

15 Über die Eigenschaften des erhaltenen Copolymeren gibt die nachfolgende Tabelle Auskunft.

Vergleichsbeispiel C
Herstellung von Propen/But-1-en-Copolymeren

20 Das Vergleichsbeispiel A wurde wiederholt, mit dem Unterschied, daß 592 mg Trägerkatalysator und 100 g 1-Buten eingesetzt wurden. Es wurden 550 g Polymergrünes erhalten (Produktivität: 929 g Copolymer/g Katalysator).

25 Über die Eigenschaften des erhaltenen Copolymeren gibt die nachfolgende Tabelle Auskunft.

Vergleichsbeispiel D
30 Herstellung von Propen/But-1-en-Copolymeren

Das Vergleichsbeispiel A wurde wiederholt, mit dem Unterschied, daß 634 mg Trägerkatalysator und 250 g 1-Buten eingesetzt wurden. Es wurden 395 g Polymergrünes erhalten (Produktivität: 623 g Copolymer/g Katalysator).

Über die Eigenschaften des erhaltenen Copolymeren gibt die nachfolgende Tabelle Auskunft.

40 Vergleichsbeispiel E
Herstellung von Propen/Ethen-Copolymeren

In einem trockenen, N₂ gespülten 10 l Autoklaven wurden 20 mmol Triisobutylaluminium (TiBA, 10 ml einer 2-molaren Lösung in 45 Heptan) vorgelegt. Nach Zugabe von 150 mg Antistatikum-Lösung (Stadis® 450, Du Pont) und 3500 g flüssigen Propens wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 1020 mg des im Beispiel 1 hergestellten

20

Metallocen-Trägerkatalysators über eine Schleuse mit N₂ eingeschlossen. Anschließend wurde der Autoklav auf 60°C aufgeheizt und 90 Minuten bei dieser Temperatur polymerisiert. Während der Polymerisation wurden kontinuierlich pro Stunde 47 g Ethen zudosiert, d.h. insgesamt 70 g (2 Gew.-%). Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Polymerisation durch Ablassen des restlichen Ethen/Propen-Gemisches abgebrochen und das Produkt über ein Bodenventil abgelassen. Es wurden 2020 g Polymergrünes erhalten (Produktivität: 1980 g Copolymer/g Katalysator).

10

Bei Stadis® 450 von DuPont handelt es sich um ein kommerziell erhältliches Produkt in Form einer Mischung aus Toluol, Isopropanol, Dodecylbenzolsulfonsäure, einem Polyamin, einem Copolymer aus Dec-1-en und SO₂, sowie Dec-1-en.

15

Über die Eigenschaften des erhaltenen Copolymeren gibt die nachfolgende Tabelle Auskunft.

Vergleichsbeispiel F

20 Herstellung von Propen/Ethen-Copolymeren

In einem trockenen, N₂ gespülten 10 l Autoklaven wurden 20 mmol Triisobutylaluminium (TiBA, 10 ml einer 2-molaren Lösung in Heptan) vorgelegt. Nach Zugabe von 150 mg Antistatikum-Lösung (Stadis® 450, Du Pont) und 3500 g flüssigen Propens wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 1033 mg des im Beispiel 1 hergestellten Metallocen-Trägerkatalysators über eine Schleuse mit N₂ eingeschlossen. Anschließend wurde der Autoklav auf 60°C aufgeheizt und 90 Minuten bei dieser Temperatur polymerisiert. Während der Polymerisation wurden kontinuierlich pro Stunde 70 g Ethen zudosiert, d.h. insgesamt 105 g (3 Gew.-%). Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Polymerisation durch Ablassen des restlichen Ethen/Propen-Gemisches abgebrochen und das Produkt über ein Bodenventil abgelassen. Es wurden 2280 g Polymergrünes erhalten (Produktivität: 2207 g Copolymer/g Katalysator).

Über die Eigenschaften des erhaltenen Copolymeren gibt die nachfolgende Tabelle Auskunft.

40 Vergleichsbeispiel G

Herstellung von Propen/Ethen-Copolymeren

In einem trockenen, N₂ gespülten 10 l Autoklaven wurden 20 mmol Triisobutylaluminium (TiBA, 10 ml einer 2-molaren Lösung in Heptan) vorgelegt. Nach Zugabe von 150 mg Antistatikum-Lösung (Stadis® 450, Du Pont) und 3500 g flüssigen Propens wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 994 mg des im Beispiel 1 hergestellten

21

Metallocen-Trägerkatalysators über eine Schleuse mit N₂ eingeschlossen. Anschließend wurde der Autoklav auf 60°C aufgeheizt und 90 Minuten bei dieser Temperatur polymerisiert. Während der Polymerisation wurden kontinuierlich pro Stunde 93 g Ethen 5 zudosiert, d.h. insgesamt 140 g (4 Gew.-%). Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Polymerisation durch Ablassen des restlichen Ethen/Propen-Gemisches abgebrochen und das Produkt über ein Bodenventil abgelassen. Es wurden 2230 g Polymergrünes erhalten (Produktivität: 2243 g Copolymer/g Katalysator).

10

Über die Eigenschaften des erhaltenen Copolymeren gibt die nachfolgende Tabelle Auskunft.

Vergleichsbeispiel H

15 Herstellung von Propen/Ethen-Copolymeren

In einem trockenen, N₂ gespülten 10 l Autoklaven wurden 20 mmol Triisobutylaluminium (TiBA, 10 ml einer 2-molaren Lösung in Heptan) vorgelegt. Nach Zugabe von 150 mg Antistatikum-Lösung 20 (Stadis® 450, Du Pont) und 3500 g flüssigen Propens wurden unter Rühren bei Raumtemperatur 973 mg des im Beispiel 1 hergestellten Metallocen-Trägerkatalysators über eine Schleuse mit N₂ eingeschlossen. Anschließend wurde der Autoklav auf 60°C aufgeheizt und 90 Minuten bei dieser Temperatur polymerisiert. Während der 25 Polymerisation wurden kontinuierlich pro Stunde 117 g Ethen zudosiert, d.h. insgesamt 175 g (5 Gew.-%). Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Polymerisation durch Ablassen des restlichen Ethen/Propen-Gemisches abgebrochen und das Produkt über ein Bodenventil abgelassen. Es wurden 2180 g Polymergrünes erhalten 30 (Produktivität: 2240 g Copolymer/g Katalysator).

Über die Eigenschaften des erhaltenen Copolymeren gibt die nachfolgende Tabelle Auskunft.

35 Beispiel 2

Erfindungsgemäße Herstellung von Propen/Ethen/But-1-en-Terpolymeren

In einem trockenen, N₂ gespülten 10 l Autoklaven wurden 20 mmol 40 Triisobutylaluminium (TiBA, 10 ml einer 2-molaren Lösung in Heptan) vorgelegt. Nach Zugabe von 150 mg Antistatikum-Lösung (Stadis® 450, Du Pont) wurden 2000 g flüssigen Propens, 40 g 1-Buten (2 Gew.-%) und 40 g Ethen (2 Gew.-%) eindosiert. Dann wurden bei Raumtemperatur 790 mg des im Beispiel 1 hergestellten 45 Metallocen-Trägerkatalysators über eine Schleuse mit N₂ eingeschlossen. Anschließend wurde der Autoklav auf 60°C aufgeheizt und 90 Minuten bei dieser Temperatur polymerisiert. Nach Ablauf der

Reaktionszeit wurde die Polymerisation durch Ablassen des restlichen Monomerengemisches abgebrochen und das Produkt über ein Bodenventil abgelassen. Es wurden 680 g Polymergrünes erhalten (Produktivität: 860 g Terpolymer/g Katalysator). Der Anteil der 5 regioregulären '1-2'-insertierten Propeneinheiten im erhaltenen Terpolymer entsprechend der Formel (1) beträgt 99,28.

Über die Eigenschaften des erhaltenen Terpolymeren gibt die nachfolgende Tabelle Auskunft.

10

Beispiel 3

Erfindungsgemäße Herstellung von Propen/Ethen/But-1-en-Terpolymeren

15 In einem trockenen, N_2 gespülten 10 l Autoklaven wurden 20 mmol Triisobutylaluminium (TiBA, 10 ml einer 2-molaren Lösung in Heptan) vorgelegt. Nach Zugabe von 150 mg Antistatikum-Lösung (Stadis® 450, Du Pont) wurden 2000 g flüssigen Propens und 40 g 1-Buten (2 Gew.-%) eindosiert. Dann wurden bei Raumtemperatur 20 815 mg des im Beispiel 1 hergestellten Metallocen-Trägerkatalysators über eine Schleuse mit N_2 eingeschossen. Anschließend wurde der Autoklav auf 60°C aufgeheizt und 90 Minuten bei dieser Temperatur polymerisiert. Während der Polymerisation wurden kontinuierlich pro Stunde 27 g Ethen zudosiert, d.h. insgesamt 25 40 g (2 Gew.-%). Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Polymerisation durch Ablassen des restlichen Monomerengemisches abgebrochen und das Produkt über ein Bodenventil abgelassen. Es wurden 1120 g Polymergrünes erhalten (Produktivität: 1370 g Terpolymer/g Katalysator). Der Anteil der regioregulären '1-2'-insertierten Propeneinheiten im erhaltenen Terpolymer entsprechend 30 der Formel (1) liegt bei 99,24.

Über die Eigenschaften des erhaltenen Terpolymeren gibt die nachfolgende Tabelle Auskunft.

35

Beispiel 4

Erfindungsgemäße Herstellung von Propen/But-1-en/Hex-1-en-Terpolymeren

40 In einem trockenen, N_2 gespülten 10 l Autoklaven wurden 20 mmol Triisobutylaluminium (TiBA, 10 ml einer 2-molaren Lösung in Heptan) vorgelegt. Nach Zugabe von 150 mg Antistatikum-Lösung (Stadis® 450, Du Pont) wurden 2000 g flüssigen Propens, 40 g 1-Buten (2 Gew.-%) und 40 g 1-Hexen (2 Gew.-%) eindosiert. Dann 45 wurden bei Raumtemperatur 905 mg des im Beispiel 1 hergestellten Metallocen-Trägerkatalysators über eine Schleuse mit N_2 eingeschossen. Anschließend wurde der Autoklav auf 60°C aufgeheizt und

90 Minuten bei dieser Temperatur polymerisiert. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Polymerisation durch Ablassen des restlichen Monomerengemisches abgebrochen und das Produkt über ein Bodenventil abgelassen. Es wurden 543 g Polymergrünes erhalten 5 (Produktivität: 600 g Terpolymer/g Katalysator). Der Anteil der regioregulären '1-2'-insertierten Propeneinheiten im erhaltenen Terpolymer entsprechend der Formel (1) liegt bei 99,12.

Über die Eigenschaften des erhaltenen Terpolymeren gibt die 10 nachfolgende Tabelle Auskunft.

Vergleichsbeispiel I

Herstellung eines Metallocen-Trägerkatalysators (analog DE-A 4 317 654)

15

a) Herstellung des Trägermaterials

Zu einer Suspension von 20,2 g Kieselgel (Fa. Grace, SG 332, Teilchendurchmesser 20 bis 45 µm) in 200 ml Heptan wurden bei 20 Raumtemperatur im Laufe von 30 Minuten 56 ml einer Lösung von 6,4 g Triethylaluminium in 48 ml Heptan zugetropft. Dabei stieg die Temperatur auf 44°C an. Nach 18 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde abfiltriert, zweimal mit je 30 ml Pentan gewaschen und anschließend am Ölpumpenvakuum bis zur Rieselfähigkeit des Trägermaterials getrocknet.

b) Herstellung der geträgerten Metallocenkomponente

Zu 50 µmol Dimethylsilyl-bis(-2-methylbenzo[e]-indenyl)zirkondichlorid (29 mg) in 20 ml Toluol wurden 13,1 ml (20 mmol) einer Lösung von Methylalumoxan in Toluol (1,53 molar, Fa. WITCO GmbH) gegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wurden 5 g des Trägermaterials zugegeben und weiter 30 Minuten gerührt. Zuletzt wurde das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Laufe von 4 Stunden 35 am Ölpumpenvakuum entfernt. Es entstand ein gut rieselfähiges Katalysatorpulver.

Vergleichsbeispiel J

Herstellung eines Propen/Ethen/But-1-en-Terpolymeren (analog 40 DE-A 4 317 654)

In einem trockenen, mit Stickstoff gespülten 10 l Autoklaven wurden nacheinander 50 g Polypropylengrieß und 4,8 ml Triethylaluminium (1-molare Lösung in Heptan) gegeben und 15 Minuten 45 gerührt. Anschließend wurden 1,5 g des Trägerkatalysators im Stickstoff-Gegenstrom in den Autoklaven gefüllt und dieser verschlossen. Bei einer Rührerdrehzahl von 350 U/min wurde auf

24

70°C aufgeheizt und gleichzeitig der Innendruck stufenweise durch Zufuhr von gasförmigem Propen bis zum Enddruck von 28 bar erhöht. Anschließend wurde bei einem Druck von 28 bar und 70°C über eine geeignete Verhältnisregelung ein gasförmiges Gemisch aus Propen, 5 Ethen und But-1-en eingeleitet, wobei das Verhältnis der Partialdrücke zwischen Propen, Ethen und But-1-en 25:1:0,65 betrug. Die Polymerisation wurde unter ständigem Rühren bei 28 bar und 70°C im Laufe von 1,5 Stunden durchgeführt. Hierbei wurden die verbrauchten Monomere kontinuierlich ersetzt.

10

Nach Beendigung der Gasphasenpolymerisation wurde 10 Minuten lang auf Atmosphärendruck entspannt und das entstandene Produkt im N₂-Strom ausgetragen. Die Produktivität (g Terpolymer/g Katalysator) lag bei 3970.

15

Über die Eigenschaften des erhaltenen Terpolymeren gibt die nachfolgende Tabelle Auskunft.

20

25

30

35

40

45

Tabelle

	Comonomer-gehalt	Schmelzpunkt T_m	Xyloolösliche Anteile X_L	Molmasse Gewichtsmittel M_w	Polydisper-sität M_w/M_n
	[mol-%]	[°C]	[Gew.-%]	[g/mol]	
vergl.beispiele A	0,3 [C ₄]	144,9	0,96	413000	2,5
B	0,6 [C ₄]	143,2	0,98	414000	2,4
C	2,0 [C ₄]	141,5	1,00	340000	2,3
D	3,1 [C ₄]	134,7	1,50	455000	2,3
E	0,5 [C ₂]	133,9	0,50	210000	2,06
F	1,0 [C ₂]	131,5	0,70	197000	2,05
G	1,6 [C ₂]	128,9	1,0	209000	1,80
H	2,4 [C ₂]	122,9	3,4	192000	1,80
Erfind. Beispiele 2	2,6 [C ₂] 0,5 [C ₄]	119,4	0,6	232500	1,70
3	2,2 [C ₂] 0,4 [C ₄]	122,8	0,5	247500	1,70
4	3,5 [C ₄] 1,1 [C ₆]	124,4	0,3	339060	1,84
vergl.beispiel	J 4,3 Gew.-% [C ₂] 1,9 Gew.-% [C ₄]	109	11,0		

Die in dieser Tabelle aufgeführten Eigenschaften wurden folgendermaßen bestimmt.

5 Comonomergehalt: über ^{13}C -NMR
 Schmelzpunkt (T_M): mittels DSC (differential scanning calorimetry)

Xylollösliche Anteile:

10 In einen 1-Liter-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Thermometer wurden 500 ml destilliertes Xylol (Isomerengemisch) eingefüllt und auf 100°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde das Polymere eingefüllt, anschließend auf den Siedepunkt des Xylols
 15 erhitzt und 60 min am Rückfluß gehalten. Anschließend wurde die Wärmezufuhr abgebrochen, innerhalb von 20 min mit einem Kältebad auf 5°C abgekühlt und dann wieder auf 20°C erwärmt. Diese Temperatur wurde für 30 min gehalten. Das ausgefallene Polymerisat wurde abfiltriert und von dem Filtrat exakt 100 ml in einen
 20 vorher tarierten 250-ml-Einhalskolben gefüllt. Daraus wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Anschließend wurde der verbleibende Rückstand im Vakuumtrockenschrank bei 80°C/200 Torr 2 Stunden lang getrocknet. Nach dem Erkalten wurde ausgewogen.

25 Der xylollösliche Anteil ergibt sich aus

$$X_L = \frac{g \times 500 \times 100}{G \times V}$$

30 X_L = xylollöslicher Anteil in %
 g = gefundene Menge
 G = Produkteinwaage
 35 V = Volumen der eingesetzten Filtratmenge

Molmasse (Gewichtsmittel) M_w : mittels Gelpermeations-
 chromatographie (GPC)
 Polymerdispersität M_w/M_N : mittels Gelpermeations-
 40 chromatographie (GPC)

In der beiliegenden Figur, die den xylollöslichen Anteil X_L (Gew.-%) in Abhängigkeit vom Schmelzpunkt wiedergibt, ist dargestellt, daß die erfundungsgemäßen Beispiele 2, 3 und 4 im Gegen-
 45 satz zu den Vergleichsbeispielen A, B, C, D, E, F, G, H und J zu

27

Terpolymeren führen, deren xylolöslicher Anteil x_L die Ungleichung

$$x_L \leq 1411,21 \exp (-0,0591 T_M [^{\circ}\text{C}]) - 0,05 \quad (2)$$

5

erfüllt, d.h. die entsprechenden Werte liegen unterhalb der eingezzeichneten Kurve.

10

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Propen-Terpolymere mit 80 bis 99,5 mol-% Struktureinheiten,
 5 die sich vom Propen ableiten, 0,1 bis 15 mol-% Struktur-
 einheiten, die sich von Ethen oder einem C₄-C₆-1-Olefin (I)
 ableiten und 0,1 bis 15 mol-% Struktureinheiten, die sich von
 einem weiteren, vom C₄-C₆-1-Olefin (I) verschiedenen,
 10 C₄-C₁₂-1-Olefin (II) ableiten, wobei die Propen-Terpolymere
 einen Anteil regioregulärer '1-2'-insertierter Propen-
 einheiten entsprechend der Formel (1)

$$\frac{['1\text{-}2']}{['1\text{-}2'] + ['2\text{-}1'] + ['1\text{-}3']} \quad (1)$$

15 von mehr als 0,99 aufweisen, einen Schmelzpunkt (T_M), ermit-
 telt nach dem DSC-Peakmaximum, von weniger als 135°C und ein
 Gewichtsmittel der Molmasse (M_W) von mehr als 80.000 g/mol
 20 besitzen und wobei der xylolösliche Anteil (X_L) des Propen-
 Terpolymers in Gew.-% der folgenden Ungleichung (2)

$$X_L \leq 1411,21 \exp(-0,0591 T_M [^\circ\text{C}]) - 0,05 \quad (2)$$

25 gehorcht.

2. Propen-Terpolymere nach Anspruch 1, welche eine Poly-
 dispersität (M_W/M_N) von weniger als 2,25 aufweisen.

30 3. Propen-Terpolymere nach den Ansprüchen 1 oder 2, enthaltend
 0,1 bis 15 mol-% Struktureinheiten, die sich von Ethen,
 Pent-1-en oder Hex-1-en ableiten und 0,1 bis 15 mol-%
 Struktureinheiten, die sich von But-1-en ableiten.

35 4. Propen-Terpolymere nach den Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend
 0,1 bis 10 mol-% Struktureinheiten, die sich von Ethen,
 Pent-1-en oder Hex-1-en ableiten und 0,1 bis 8 mol-%
 Struktureinheiten, die sich von But-1-en ableiten.

40 5. Propen-Terpolymere nach den Ansprüchen 1 bis 5, welche ein
 Gewichtsmittel der Molmasse (M_W) von mehr als 150 000 g/mol
 und eine Polydispersität (M_W/M_N) von weniger als 2,1
 aufweisen.

6. Verfahren zur Herstellung von Propen-Terpolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Comonomere in Anwesenheit eines Metallocen-Katalysatorsystems polymerisiert, welches

5

A) einen anorganischen oder einen organischen Träger,

B) mindestens einen Metallocenkomplex und

10 C) wenigstens eine metalloceniumionenbildende Verbindung aufweist, wobei aber keine zwei verschiedenen Alumoxane als Komponente C, verwendet werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das verwendete Metallocen-
15 Katalysatorsystem neben den Komponenten A), B) und C) noch mindestens eine organische Metallverbindung eines Alkali- oder Erdalkalimetalls oder eines Metalls der III. Hauptgruppe des Periodensystems enthält.

20 8. Verfahren nach den Ansprüchen 6 oder 7, wobei als Metallocenkomplex ein Komplex des Titans, Zirkoniums oder Hafniums verwendet wird.

9. Verwendung der Propen-Terpolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis
25 5 zur Herstellung von Folien, Fasern oder Formkörpern.

10. Folien, Fasern oder Formkörper, erhältlich aus den Propen-Terpolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 als wesentliche Komponente.

30

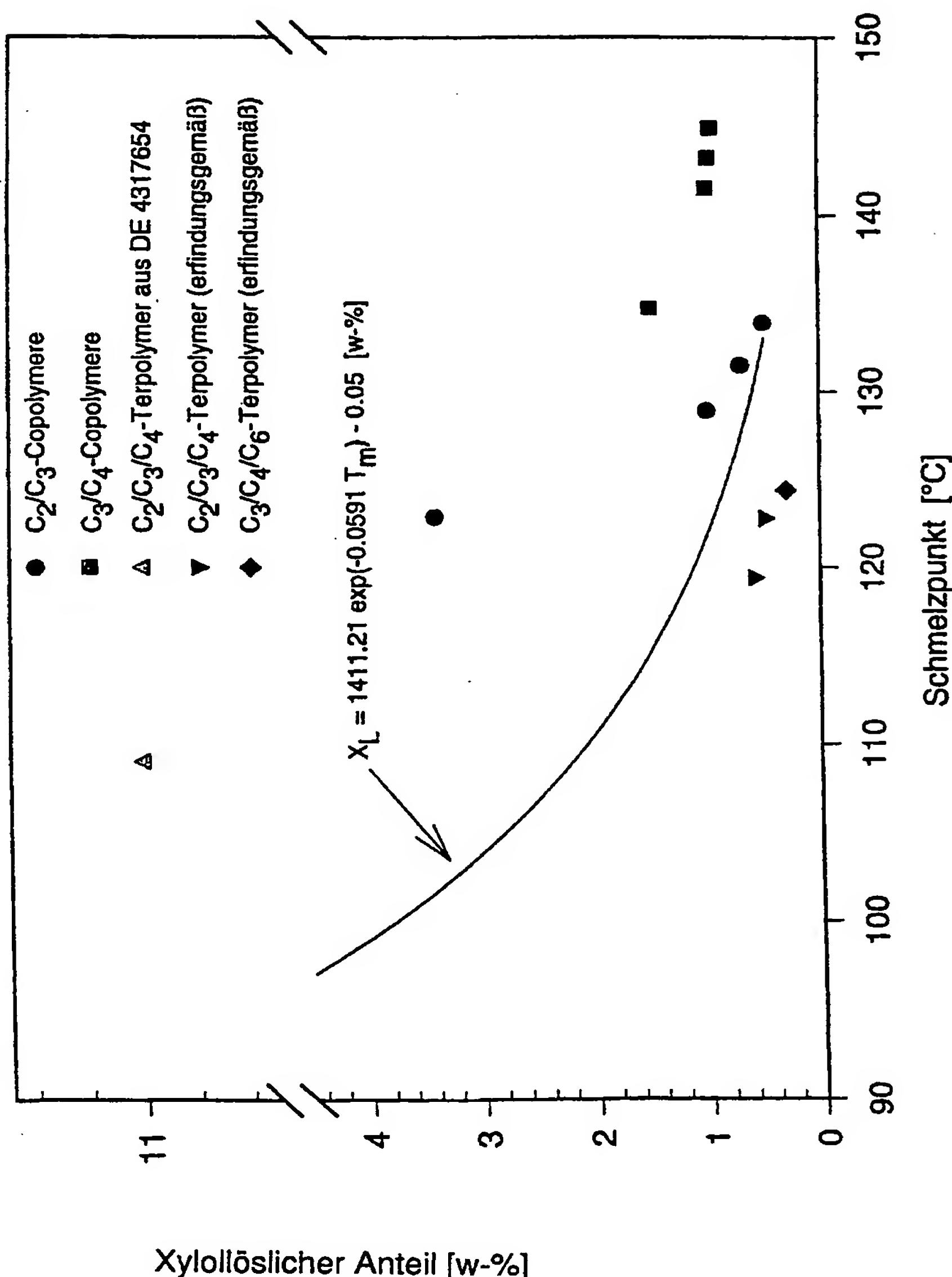
11. Siegelschichtmaterialien, erhältlich aus den Propen-Terpolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 als wesentliche Komponente.

35

40

45

Figur



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/03810

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F210/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 803 352 A (BASF AG) 29 October 1997 (1997-10-29) claims 1,3,6-10 page 2, line 50 -page 3, line 9 page 3, line 42 -page 4, line 2 page 4, line 8 - line 42 ----	1-11
A	US 4 692 379 A (KEUNG JAY K ET AL) 8 September 1987 (1987-09-08) claims 1,15-20,22 column 3, line 43 - line 60 column 4, line 43 - line 61 ----	1-11
A	WO 94 28039 A (BASF AG ;KERSTING MEINOLF (DE); LANGHAUSER FRANZ (DE); KERTH JUERG) 8 December 1994 (1994-12-08) claims 1-3,6-8,10,12,13 page 10, line 41 -page 11, line 44 -----	1-11

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the International filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"Q" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
4 October 1999	14/10/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Girard, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No	
PCT/EP 99/03810	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0803352	A 29-10-1997	DE 19615952	A	23-10-1997
US 4692379	A 08-09-1987	AT 98932	T	15-01-1994
		AU 598740	B	05-07-1990
		AU 6102786	A	02-04-1987
		BR 8604657	A	09-06-1987
		CA 1248439	A	10-01-1989
		DE 3689435	D	03-02-1994
		DE 3689435	T	14-04-1994
		EP 0217598	A	08-04-1987
		HK 54796	A	03-04-1996
		JP 1907778	C	24-02-1995
		JP 6037107	B	18-05-1994
		JP 62073941	A	04-04-1987
WO 9428039	A 08-12-1994	DE 4317654	A	01-12-1994
		DE 59402454	D	22-05-1997
		EP 0700406	A	13-03-1996
		ES 2100072	T	01-06-1997
		JP 8510492	T	05-11-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/03810

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08F210/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08F C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 803 352 A (BASF AG) 29. Oktober 1997 (1997-10-29) Ansprüche 1,3,6-10 Seite 2, Zeile 50 -Seite 3, Zeile 9 Seite 3, Zeile 42 -Seite 4, Zeile 2 Seite 4, Zeile 8 - Zeile 42 ---	1-11
A	US 4 692 379 A (KEUNG JAY K ET AL) 8. September 1987 (1987-09-08) Ansprüche 1,15-20,22 Spalte 3, Zeile 43 - Zeile 60 Spalte 4, Zeile 43 - Zeile 61 ---	1-11
A	WO 94 28039 A (BASF AG ;KERSTING MEINOLF (DE); LANGHAUSER FRANZ (DE); KERTH JUERG) 8. Dezember 1994 (1994-12-08) Ansprüche 1-3,6-8,10,12,13 Seite 10, Zeile 41 -Seite 11, Zeile 44 ----	1-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweitthalb erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Oktober 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14/10/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Girard, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlich.jen, die zur selben Patentfamilie gehören

 Intr. nationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/03810

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0803352	A	29-10-1997	DE	19615952 A		23-10-1997
US 4692379	A	08-09-1987	AT	98932 T		15-01-1994
			AU	598740 B		05-07-1990
			AU	6102786 A		02-04-1987
			BR	8604657 A		09-06-1987
			CA	1248439 A		10-01-1989
			DE	3689435 D		03-02-1994
			DE	3689435 T		14-04-1994
			EP	0217598 A		08-04-1987
			HK	54796 A		03-04-1996
			JP	1907778 C		24-02-1995
			JP	6037107 B		18-05-1994
			JP	62073941 A		04-04-1987
WO 9428039	A	08-12-1994	DE	4317654 A		01-12-1994
			DE	59402454 D		22-05-1997
			EP	0700406 A		13-03-1996
			ES	2100072 T		01-06-1997
			JP	8510492 T		05-11-1996